

Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида с фумаровой кислотой в растворе изопропилового спирта

Мурзакова А.Р.,^а Воробьева А.И.^б

^а БашГУ, 3.Валиди 32, Уфа. Факс: (347)2528 744; тел: (347) 2226370, 2736708; E-mail: info@bsu.bashedu.ru

^б ИОХ УНЦ РАН, пр. Октября 71, Уфа Факс: 235-60-66; тел: (347) 235-55-60; E-mail: vorobjeva@anrb.ru

Радикальная сополимеризация диаллилдиметиламмоний хлорида с фумаровой кислотой в растворе изопропилового спирта протекает с образованием статистических сополимеров. Значения эффективных констант сополимеризации свидетельствуют о высокой активности фумаровой кислоты в исследуемой системе, что объясняется значительным различием донорно-акцепторных свойств сомономеров. Исследованы кинетические закономерности протекания реакции, определены относительные активности мономеров, установлена структура полученных сополимеров.

Введение

Полифункциональные водорастворимые сополимеры, макромолекулы которых содержат в своем составе как катионные, так и анионные группы, обладают амфотерными свойствами и являются одним из наиболее интересных и перспективных классов полимеров. Меняя соотношение катионных и анионных групп, можно целенаправленно изменять суммарный заряд макромолекулы, а следовательно, в широком диапазоне варьировать эксплуатационные свойства сополимеров, такие как растворимость, молекулярную массу, их реакционную способность при взаимодействии с различными, в том числе и природными, соединениями, активность при полимераналогичных превращениях и т.д.

Особый интерес представляют полиамфолиты, полученные сополимеризацией N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (АМАХ) с малеиновой кислотой (МК). Они нетоксичны ($LD_{50} > 5000$ мг/кг (мыши)), являются бактерицидами широкого спектра действия и могут найти применение в различных областях [1, 2]. Ранее сополимеризация АМАХ с малеиновой кислотой была детально изучена [2, 3]. Было установлено, что относительные активности сомономеров в значительной степени зависят от природы растворителя. В частности, если при проведении реакции в водной среде и в растворе диметилсульфоксида образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи, то в среде метанола сополимеризация протекает с образованием чередующихся сополимеров с соотношением звеньев АМАХ: МК, равным 2:1. Таким образом, меняя среду, можно управлять процессом сополимеризации и получать сополимеры заданного состава. В связи с выше сказанным представлялось интересным исследовать сополимеризацию АМАХ с геометрическим изомером малеиновой кислоты – фумаровой кислотой (ФК) – выяснить принципиальную возможность получения сополимеров, определить ее активность при сополимеризации с АМАХ, а также общие и

специфические особенности сополимеризации *цис*- и *транс*-конфигураций кислот.

Результаты и их обсуждение

Исследование сополимеризации АМАХ с ФК в среде изопропилового спирта в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) показало, что ФК легко вступает в реакцию сополимеризации с АМАХ с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси (рис., кривая 1) и значения эффективных констант сополимеризации АМАХ (M_1) с ФК (M_2), равные: $r_1 = 0.08 \pm 0.01$ и $r_2 = 0.50 \pm 0.01$, свидетельствуют, что более активным сомономером в исследуемой системе является ФК. Ввиду ограниченной растворимости ФК в указанных растворителях исследования проводили при содержании ее в исходной смеси не более 50 мол. %.

Высокая активность ФК, не полимеризующейся по радикальному механизму и мало активной в других сополимеризационных системах, при сополимеризации с АМАХ связана с донорно-акцепторным взаимодействием между ФК, являющейся сильным акцептором электронов, и АМАХ, проявляющим электронодонорные свойства и с образованием между ними стабильных ионных пар. Низкое значение произведения эффективных констант сополимеризации ($r_1 \cdot r_2 = 0.04$) свидетельствует о значительной тенденции сомономерных звеньев к чередованию в полимерной цепи (каждый растущий радикал предпочтительно присоединяет "чужой" мономер) и о высокой композиционной однородности получаемых сополимеров.

Зависимость состава сополимеров от состава исходной мономерной смеси при сополимеризации АМАХ (M_1) с МК (рис., кривая 2) и значения эффективных констант сополимеризации указанной системы, равные: $r_1 = 0.15 \pm 0.02$ и $r_2 = 0.12 \pm 0.020$, свидетельствуют о большей активности ФК ($r_2/r_1 = 6,7$) по сравнению с МК ($r_2/r_1 = 0,8$). Различие в активности ФК и МК обусловлено различной

пространственной конфигурацией карбоксилостереоизомерных кислот.

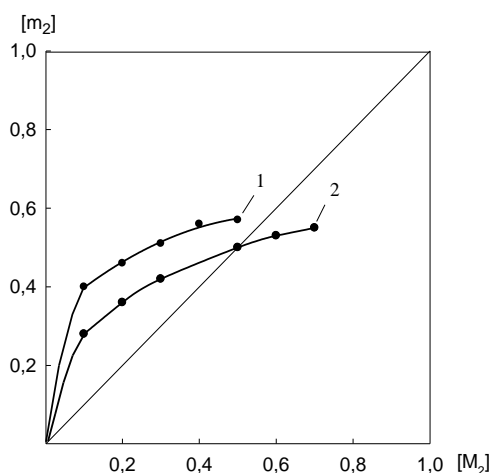


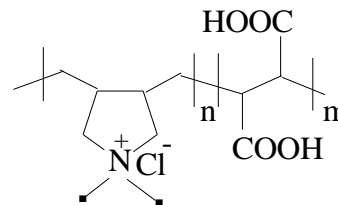
Рисунок. Зависимость состава сополимера АМАХ с ФК (кривая 1) и АМАХ с МК (кривая 2) от состава исходной смеси. M_2 и m_2 – мольные доли ФК (МК) в исходной смеси и в сополимере, соответственно. Изопропиловый спирт. 1 – $[M_1+M_2]=2.0$ моль/л, $[ДАК]=1.1 \times 10^{-2}$ моль/л, $T=80^\circ\text{C}$; 2 – $[M_1+M_2]=3.1$ моль/л, $[ДАК]=2.3 \times 10^{-2}$ моль/л, $T=90^\circ\text{C}$

Известно [7], что в молекуле МК имеет место взаимное влияние и взаимодействие двух близко расположенных карбоксильных групп, в результате чего возникает сильная внутренняя симметричная водородная связь. Константы диссоциации COOH -групп в молекуле МК между собой значительно различаются. Для ФК константы диссоциации обеих кислотных групп близки и они легко участвуют в образовании H -связи с растворителем, в результате чего их электроноакцепторное влияние на двойную связь ослабевает, и она становится более активной.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ФК порядок реакции по инициатору равен 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров при соотношении АМАХ:ФК=80:20 мол.%) обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции равен 2.1. Такая специфическая зависимость скорости реакции по мономеру связана, вероятно, с высокой вязкостью системы даже на низких степенях превращения и высокими значениями k_p за счет влияния электростатических взаимодействий ионогенных мономеров, что согласуется с литературными данными по гомо- и сополимеризации АМАХ с другими мономерами [4, 5]. Исследование зависимости скорости сополимеризации от соотношения мономеров показало, что с увеличением содержания ФК в исходной смеси скорость реакции снижается.

Значение эффективной энергии активации, определенное из аррениусовской зависимости, равно $95,5 \pm 2.0$ кДж/моль и находится в пределах, характерных для радикальной полимеризации при вещественном иницировании.

Анализ величин химических сдвигов и мультиплетности ЯМР-спектров свидетельствует, что в результате внутримолекулярной циклизации реакция сополимеризации АМАХ с фумаровой кислотой, как и при его гомо- и сополимеризации с другими мономерами [2, 4, 5], протекает с участием обеих двойных связей с образованием пирролидининовых фрагментов в макроцепи:



Сополимеры АМАХ с ФК представляют собой белые порошки, растворимые в воде, метаноле, диметилсульфоксиде и не растворимые в ацетоне, тетрагидрофуране, этилацетате, ароматических и хлорированных углеводородах и др. Водные растворы сополимеров обладают полиэлектролитным эффектом. Температура начала разложения сополимера лежит в области 180°C .

Экспериментальная часть

N,N -диаллил- N,N -диметиламмоний хлорид получали из диметиламина и аллилхлорида по описанной методике [6]. Его чистоту контролировали элементным анализом, по содержанию двойных связей и с помощью ЯМР ^{13}C . Фумаровую кислоту квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона, сушили в вакууме до постоянной массы. Инициатор – ДАК квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме. Все используемые в работе реактивы – мономеры, инициатор, растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию изучали в среде изопропилового спирта в вакууме в присутствии ДАК на начальных степенях превращения гравиметрическим методом. По достижении определенной степени конверсии (5-10%) полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в ацетон. Очистку сополимеров проводили четырехкратным переосаждением из раствора метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C . Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа. Эффективные константы сополимеризации рассчитывали методами Майо-Льюиса и Келена-Тюдоса. Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 75,5 МГц с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали CD_3OD ; внутренний стандарт – тетраметилсилан.

*Работа выполнена при финансовой поддержке
Федеральной целевой программы по госконтракту №
02. 740.11.0648*

Библиографический список

- 1 Патент № 2145978 РФ. Способ производства кожи. / Кунакова Р.В., Воробьева А.И., Абрамов В.Ф. Заявлено 27.02.1998; опубл. 27.02.2000; Бюлл. № 6. **2000**.
- 2 Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // Журнал прикладной химии. **2009**. Т. 82. № 6. С. 989.
- 3 Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Кузнецов С.И., Кунакова Р.В., Монаков Ю.Б. // Высокомолекулярные соединения. **2008**. Т. А 50. С. 230.
- 4 Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Высокомолекулярные соединения. **1988**. Т. А 30. № 4. С. 675.
- 5 Wandrey Ch., Jaeger W. // Acta Polymerica. **1985**. V. 36. № 2. P. 100.
- 6 Harada S., Arai K. // Makromolekulare Chemie. **1967**. Bd. 107. S. 64.
- 7 Лебедев В.С., Логинова Н.Н., Гавурина Р.К. // Высокомолекулярные соединения. **1964**. Т. 6. № 7. С. 1174.